

Chapitre 3 : Equilibres et déplacements chimiques

I- L'enthalpie libre G

a) Un potentiel thermodynamique

L'enthalpie libre est une fonction d'état extensive notée G et définie telle que :

$$G = H - TS \text{ donc } [G] = J$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

On suppose :

- le système fermé macroscopiquement au repos
- le seul travail échangé est lié aux forces de pression extérieur :

$$\begin{cases} dU = -P_{ext}dV + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c \end{cases}$$

- On suppose les conditions monothermes et monobares. Avec les fonctions d'état utilisées, nous pouvons retrouver les mêmes variations en étudiant des transformations isothermes et isobares avec les mêmes conditions finales

$$\text{et initiales : } \begin{cases} dU = -PdV + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \end{cases}$$

$$dG = -PdV + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -T\delta S_c$$

Lors d'une transformation monotherme et monobare possible la fonction G est un potentiel qui ne peut que décroître jusqu'à l'équilibre. A l'équilibre, c'est-à-dire lorsque l'avancement $\xi = \xi_{eq}$, G atteint un minimum :

$$\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} (\xi_{eq}) = 0$$

b) Pour un corps pur sans réaction ($n = cte$)

Il suffit de différentier et d'utiliser les identités thermodynamiques : $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT = VdP - SdT$$

$G(T, P)$ est donc associée aux variables T et P . Pour un corps pur, on définit l'enthalpie molaire $G_m(T, P)$ ou potentiel chimique $\mu^*(T, P)$ par $G = n\mu$ donc :

$$dG = nd\mu^* = nV_m dP - nS_m dT \rightarrow d\mu = V_m dP - S_m dT$$

Par identification, on a $\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right|_T = V_m$

Pour un GP : $\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right|_T = V_m = \frac{RT}{P} \rightarrow \mu^* = Cte(T) + RT \ln(P)$

On fixe la constante d'intégration en considérant l'état standard du gaz (gaz parfait seul dans sa phase à (T, P^0) : $\mu^* = \mu^{*0}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$

$\mu^{*0}(T)$ est appelé le potentiel standard

Et s'il existe un travail utile δW_i ?

Avec les mêmes hypothèses :

$$\begin{cases} dU = -PdV + \delta W_i + \delta Q \\ dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \end{cases}$$

$$dG = -PdV + \delta W_i + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta W_i - T\delta S_c$$

On rappelle que $T\delta S_c$ mesure la dégradation de l'énergie liée aux phénomènes d'irréversibilité.

On dit alors que l'enthalpie est la fonction qui mesure l'énergie « noble » c'est-à-dire l'énergie qui réellement récupérable.

Rappels des identités thermodynamiques pour un corps pur

$$dU = TdS - PdV \rightarrow U(S, V) \rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ; P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

$$dH = TdS + VdP \rightarrow H(S, P)$$

Etat standard d'un constituant et état standard de référence d'un corps simple

L'état standard d'un constituant à la température T est un état hypothétique où ce dernier est pur, à la température T et à la pression standard $P^0 = 1bar$

L'état standard de référence d'un corps simple est l'état d'agrégation le plus stable à la température envisagée à la pression standard

Expression générale du potentiel chimique d'un corps pur

Bien que démontré dans le cas d'un gaz parfait pur, l'expression $\mu_i = \mu_i^{0,ref}(T) + RT \ln(a_i)$ sera réinvestie dans d'autres situations

Commenté [AM1]: Les réactions seront équilibrées (conservation du nombre d'élément A_i de chaque espèce) et les coefficients stœchiométriques ν_i seront tels que $\sum_i \nu_i A_i = 0$

Commenté [AM2]: Nous envisagerons un travail utile dans le cas des réaction redox. En l'état de nombreuses réactions chimique ne mettent pas de travail indiqué en jeu

Commenté [AM3]: Ce qui est peu restrictif pour une chimie de laboratoire. Nous supposons également que $T_{ini} = T_{ext}$ et $P_{ini} = P_{ext}$ et idem pour l'état final

Commenté [AM4]: Il est plus rigoureux de dire spontanée (car pas de travail utile forçant la réaction) et irréversible

Commenté [AM5]: Ou isotherme et isobare

Commenté [AM8]: Ces définitions constituent les définitions de la température thermodynamique et pression thermodynamique

Commenté [AM6]: A partir des équations d'états, on pourra déterminer les potentiels chimiques

Commenté [AM7]: Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = V_m = Cte$$

$$\mu^* = \mu^{*0}(T) + (P - P^0)V_m = \mu^{*0}(T) + \frac{(P - P^0)M}{\rho}$$

Par identification : $a = \exp\left(\frac{(P - P^0)M}{\rho RT}\right) \approx 1$

$$\mu^*(T) = \mu^{*0}(T) \text{ (peu d'influence de } P)$$

c) Avec un mélange réactionnel

Le système est fermé mais est le siège d'une réaction entre les N constituants. Le nombre de moles de l'espèce i vérifie $n_i = n_i^0 + v_i d\xi$ et $dn_i = v_i d\xi$

Dans ce cas : $G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) = G(T, P, \xi)$ et si on fixe T et P :

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T,P,n_2,\dots,n_N} dn_1 + \left. \frac{\partial G}{\partial n_2} \right|_{T,P,n_1,n_3,\dots,n_N} dn_2 + \dots$$

$$dG = \sum_{i=1}^N \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i} dn_i$$

$$dG = \sum_{i=1}^N v_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i} d\xi = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} d\xi$$

Pour chaque constituant i on définit le potentiel chimique $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i}$; On définit l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G : \Delta_r G = \sum_{i=1}^N v_i \mu_i$

$$dG = \Delta_r G d\xi = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} d\xi$$

A l'équilibre : $\Delta_r G = 0$

d) Expression du potentiel chimique et de l'enthalpie libre de réaction

Le potentiel chimique est donné par :

$$\mu_i = \mu_i^{0,ref}(T) + RT \ln(a_i) \begin{cases} a_{gaz,i} = \frac{p_{gaz,i}}{p^0} \\ a_{solide} = a_{liquide} = 1 \\ a_{solvant} = 1 \\ a_{soluté,i} = \frac{C_i}{C^0} \end{cases} = 1$$

Où $p_{gaz,i}$ (bar) est la pression partielle en gaz i , $p^0 = 1 \text{ bar}$, $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et C_i est la concentration molaire (mol/L) du soluté i .

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N v_i \mu_i = \sum_{i=1}^N v_i \mu_i^0(T) + \sum_{i=1}^N v_i RT \ln(a_i)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q) \begin{cases} \Delta_r G^0(T) = \sum_{i=1}^N v_i \mu_i^0(T) \\ Q = \prod_{i=1}^N a_i^{v_i} \end{cases}$$

A l'équilibre, $Q = K^0(T) = \left(\prod_{i=1}^N a_i^{v_i} \right)_{eq}$:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(K) = 0 \rightarrow \Delta_r G^0(T) = -RT \ln(K)$$

$$\Delta_r G(T) = RT \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

Potentiel chimique dans le cas de mélanges idéaux

Un mélange idéal est un mélange pour lequel tous les constituants interagissent de manière analogue entre eux.

- Le cas d'un mélange de gaz parfait est donc un mélange idéal. Dans ces conditions, la pression totale P est reliée aux pressions partielles $P_i = x_i P$:

$$P = \sum_i P_i$$

Et chaque gaz est associé à un potentiel chimique équivalent à celui qu'il aurait s'il était seul dans sa phase à la pression P_i :

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^{*0}(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{p^0}\right)$$

Avec un état de référence qui est le GP seul dans sa phase à (T, P^0) alors l'activité d'un gaz en mélange est $a_i = \frac{P_i}{p^0}$

On peut remarquer que :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{*0}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{p^0}\right) + RT \ln(x_i)$$

Avec : $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^{*0}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{p^0}\right)$

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$$

Cette dernière écriture du potentiel chimique sert de référence pour les autres mélanges.

- Cas du mélange idéal en solution aqueuse

Il y a une faible influence de la pression donc $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^{*0}(T)$ et donc

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i^{*0}(T) + RT \ln(x_i)$$

- Pour un solvant, l'état de référence est celui où il est seul dans sa phase donc : $a_i = x_i$ et $x_i \rightarrow 1$
- Pour un soluté $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{C_i V_{tot}}{n_{tot}} = \frac{C_i V_{tot} C^0}{n_{tot} C^0}$

alors :

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i^{*0}(T) + RT \ln\left(\frac{V_{tot} C^0}{n_{tot}}\right) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$$

Pour les solutés l'état de référence est un mélange idéal avec $C_i = 1 \text{ mol/L}$

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i^{0,ref}(T) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$$

Commenté [AM9]: Prenons un système ouvert contenant un corps pur en l'absence de transformation :

$dG(T, P, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} dn$
On définit alors le potentiel chimique de ce corps pur par $\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T}$ et ce potentiel mesure clairement l'énergie qu'il faut fournir au système pour rajouter une mole à T et P constant.
On voit apparaître ici la notion de grandeur molaire partielle. $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$ est a priori différent de μ_i^* du fait de la présence des autres espèces.

Rq :
Pour un mélange réactionnel :
 $dG(T, P, n_i) = V dP - S dT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$
 $G(T, P, n_i) = \sum n_i \mu_i$
 $dG(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$
Donc à T et P constant :
 $\sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0$

Commenté [AM11]: Dans les cas de mélange non idéaux, on rajoute un coefficient de correction :
 $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(\gamma x_i)$

Commenté [AM10]: Cette relation implique que la constante d'équilibre ne dépend que de la température pour une réaction donnée

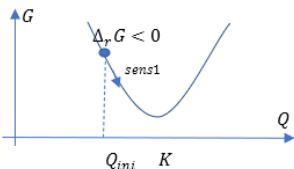
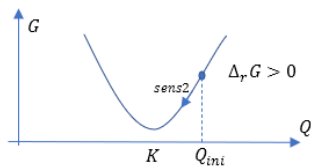
II- Déplacement d'équilibre

a) Principe de Le Chatelier

Enoncé : Si $Q \neq K^0(T)$ alors $Q \rightarrow K^0(T)$

Deux cas à T, P constants, en cours de transformation, on a : $dG = \Delta_r G d\xi < 0$:

- $Q_{ini} > K$ alors $\Delta_r G > 0$ et $d\xi < 0$ et la réaction d'effectue dans le sens 2
- $Q_{ini} < K$ alors $\Delta_r G < 0$ et $d\xi > 0$ et la réaction d'effectue dans le sens 1



b) Déplacement d'équilibre

Deux méthodes pour déplacer l'équilibre et avoir $Q \neq K^0(T)$

On modifie $K^0(T)$ en modifiant la température : $K^0(T_{ini}) \rightarrow K^0(T_{fin})$	On modifie la valeur de Q en jouant sur la pression totale P_t où l'ajout d'un constituant (actif ou pas).
$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$ Si la réaction est endothermique alors $\Delta_r H^0(T) > 0$ alors une augmentation de la température conduit à une augmentation de $K^0(T_{fin}) > K^0(T_{ini})$. Avec $Q = K^0(T_{ini})$, on a alors $Q < K^0(T_{fin})$ et la réaction s'effectue dans le sens 1	On étudie le signe de $\frac{\partial Q}{\partial P_t}$ ou de $\frac{\partial Q}{\partial n_i}$ pour savoir si Q augmente ou si Q diminue

Loi de le Van't Hoff

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^0(T) = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T, P^0}$$

$$\Delta_r S^0 = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T, P^0}$$

$$\Delta_r H^0 = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, P^0}$$

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln(K^0(T))$$

Dans l'approximation d'Ellingham $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r H^0$ ne dépendent pas de la température :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

Commenté [AM12]: Cette relation peut se démontrer sans faire appel à l'approximation d'Ellingham